



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 **Offenlegungsschrift**
10 **DE 196 41 970 A 1**

51 Int. Cl. 6:
H 01 M 4/50

21 Aktenzeichen: 196 41 970.0
22 Anmeldetag: 10. 10. 96
43 Offenlegungstag: 16. 4. 98

DE 196 41 970 A 1

71 Anmelder:
Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE

72 Erfinder:
Hilarius, Volker, Dr., 64823 Groß-Umstadt, DE; Pfaff,
Gerhard, Dr., 64839 Münster, DE; Glausch, Ralf, Dr.,
64297 Darmstadt, DE; Rahner, Dietmar, Dr., 01217
Dresden, DE; Plieth, Waldfried, Prof. Dr., 01462
Gompitz, DE; Klotz, Matthias, 01129 Dresden, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Modifiziertes Elektrodenmaterial und dessen Verwendung

57 Die Erfindung betrifft neue Mangandioxidelektroden,
enthaltend modifiziertes, elektrochemisch aktives Man-
gandioxid, ein Verfahren zur Herstellung dieser neuen
Mangandioxidelektroden, sowie deren Verwendung in
primären elektrochemischen Zellen.

DE 196 41 970 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft neue Mangandioxiidelektroden, enthaltend modifiziertes, elektrochemisch aktives Mangandioxi-
 5 trochemischen Zellen.

Typische Bestandteile einer alkalischen Primärzelle sind eine aus Mangandioxid bestehende Kathode, eine Anode, vorzugsweise aus Zink, ein alkalischer Elektrolyt und ein elektrolytdurchlässiges Separatormaterial.

Die Zinkelektrode besteht in der Regel aus großoberflächigem Zinkpulver und einem Gelierungsmittel, z. B. Carboxymethylcellulose, als Stabilisator. Bekannt sind aber auch kalt oder heiß mit oder ohne Bindemittel verpreßte oder ges-
 10 interte Zinkpulverelektroden. Neben amalgamierten werden vermehrt quecksilberfreie Zinkanoden eingesetzt.

Der alkalische Elektrolyt besteht meistens aus einer wäßrigen Kaliumhydroxidlösung. Es können aber auch Lösungen anderer Hydroxide, wie Natrium- oder Lithiumhydroxidlösungen sowie deren Mischungen sein.

Das zwischen den Elektroden befindliche Separatormaterial hat die Aufgabe, den Zinktransport zur Kathode zu verhindern und Elektrolyt zu speichern.

15 Als Kathodenmaterial wird häufig ein Elektrolytbraunstein, ein Mangandioxid mit γ -Struktur, verwendet, welcher eine sehr hohe elektrochemische Aktivität besitzt. Zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit werden solchen Mangandioxiidelektroden üblicherweise Kohle-, Ruß- oder Graphitpartikel zugesetzt. Als Bindemittel kommen organische oder anorganische Zusätze zum Einsatz.

In US-A-5 342 712 werden verlängerte Entladezeiten einer Zelle um 5 bis 15% bei hohen und bei mittleren Entladeströmen durch Zusatz von Titandioxid mit Anatas-Struktur zur Aktivmasse der Mangandioxidkathode beschrieben. Gleichzeitig weisen entsprechende Zellen eine um etwa 60 mV erhöhte Zellspannung während der Entladung auf. Bei
 20 niedrigen Entladeraten zeigt sich jedoch ein negativer Effekt. Erklärt wird die Wirkungsweise des Titandioxids dieser Struktur mit einer erhöhten Ionenbeweglichkeit während der Entladung in diesem Material und einer damit verbundenen Verringerung der Polarisierung, was wiederum zu einer längeren Entladezeit führt. Dieser Effekt wird durch Zusatz von
 25 Titandioxid mit Rutil-Struktur nach dieser Schrift nicht erzielt.

In US-A-5 532 085 wird der Zusatz von CaWO_4 , MgTiO_3 , BaTiO_3 , CaTiO_3 , ZnMn_2O_4 und $\text{Bi}_{12}\text{Ti}_{20}$ und Kombinationen dieser Oxide zur Mangandioxidkathode beschrieben. Unter verschiedenen Entladungsbedingungen wurden an
 Primärzellen durch diese Zusätze bis zu 10% längere Entladezeiten gemessen.

Diese bekannten Verfahren, die begrenzte Entladezeit primärer elektrochemischer Zellen durch Titandioxidzusatz zu
 30 verlängern, weisen jedoch für die großtechnische Verwendung erhebliche Nachteile auf. Wie oben zu US-A-5 342 712 bereits gesagt, lassen sich gute Zellencharakteristiken durch Zusatz von Anatas- TiO_2 nur für hohe und mittlere Entladeraten erzielen. Bei niedrigen Entladeraten läßt sich dieser Effekt nicht nachweisen. Weiterhin sind die angegebenen Verbesserungen nur durch Verwendung hochreiner Titandioxidpartikel erzielbar. Auch sind die in US-A-5 532 085 beschriebenen verlängerten Entladezeiten nicht eindeutig nachvollziehbar.

35 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es nun, Mangandioxiidelektroden zur Verfügung zu stellen, deren Verwendung in galvanischen Elementen, elektrochemischen Zellen, insbesondere in Primärzellen zu Produkten mit verbesserten Eigenschaften führt, insbesondere mit verlängerten Entladezeiten und erhöhten Zellspannungen während der Entladung und zwar sowohl bei hohen Entladeraten als auch bei niedrigen. Aufgabe war es auch, ein preiswertes, einfach durchführbares Verfahren zur Herstellung dieser modifizierten Mangandioxiidelektroden zur Verfügung zu stellen.

40 Die Lösung der Aufgabe erfolgt durch Mangandioxiidelektroden, die beschichtete anorganische Partikel enthalten. Bei diesen beschichteten anorganischen Partikeln kann es sich um solche handeln, deren Trägerpartikel aus einem Material, ausgewählt aus der Gruppe Glimmer, SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 und ZnO , bestehen. Ein- oder mehrfache Beschichtungen dieser Partikel können aus dielektrischen und insbesondere aus ferro-, piezo- oder pyroelektrischen Substanzen aufgebaut sein. Solche Beschichtungen können bestehen aus Titanaten, Stannaten, Wolframaten, Niobaten oder Zirkonaten; daneben
 45 sind aber auch Silikatbeschichtungen möglich, je nach Art der ausgewählten Basispartikel. Partikel mit Beschichtungen aus Gemischen dieser Substanzen sind ebenfalls geeignet. Geeignete anorganische Partikel können auch Beschichtungen besitzen, bestehend aus Metalloxiden aus der Gruppe Fe_2O_3 , NiO , CoO , ZrO_2 , SnO_2 , TiO_2 , Sb_2O_3 , PbO , Pb_3O_4 oder Bi_2O_3 und Mischungen aus diesen. Die an sich aus einer Substanz bestehenden einzelnen Beschichtungen können durch Fremdionen dotiert sein, wie beispielsweise durch Fremdionen dotierte SnO_2 -Beschichtungen. Das als Basismaterial
 50 verwendete Mangandioxid kann in einer Kristallwasser-haltigen Struktur vorliegen.

Die Lösung der oben genannten Aufgabe erfolgt insbesondere durch Mangandioxiidelektroden, welche beschichtete anorganische Partikel in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die in der Elektrode enthaltene Menge Mangandioxid, enthalten.

Die Herstellung der Mangandioxiidelektroden erfolgt, indem

- 55 a) das Mangandioxidpulver mit einem anorganischen Pulver, bestehend aus ein- oder mehrfach beschichteten anorganischen Partikeln, homogenisiert,
- b) das Gemisch gegebenenfalls mit einem organischen oder anorganischen Bindemittel vermischt und
- 60 c) das erhaltene Produkt zu einer Elektrode konfektioniert wird.

Erfindungsgemäße Mangandioxiidelektroden können zur Herstellung von galvanischen Elementen, elektrochemischen Zellen, von primären Batterien und hier insbesondere von Knopfzellbatterien verwendet werden.

Überraschenderweise wurde durch Versuche gefunden, daß durch Vermischen des üblicherweise als Kathodenmaterial verwendeten Mangandioxids mit im Handel erhältlichen anorganischen beschichteten Partikeln, sogenannten Perlglanzpigmenten, ein Ausgangsmaterial zur Herstellung von Mangandioxid-Elektroden gewonnen wird, aus dem Kathoden mit
 65 erheblich verbesserten Eigenschaften hergestellt werden können. Bei diesen Pigmenten handelt es sich um anorganische Partikel, welche mit den unterschiedlichsten Substanzen beschichtet sein können.

Die durchgeführten Versuche haben gezeigt, daß durch eine Zugabe von anorganischen beschichteten Partikeln Katho-

den mit verlängerten Entladezeiten erhalten werden, wenn dem Mangandioxid 0,01 bis 20 Gew.-% bezogen auf die Mangandioxidmenge, solcher anorganischer Partikel in Form beschichteter Glimmer-, SiO_2 -, Al_2O_3 -, ZrO_2 - oder beschichteter ZnO -Partikel beigelegt wird. Die jeweils hinzugefügte Menge ist abhängig von der beabsichtigten Verwendung der hergestellten Mangandioxidelektroden. Während bereits das Hinzufügen einer geringfügigen Menge von etwa 0,01 Gew.-% der oben genannten Partikel einen nennenswerten Effekt auf die Entladezeiten von handelsüblichen Batterien ausübt, können Zugaben von bis zu 20 Gew.-% zu Kathodenmaterialien von Knopfzellebatterien sinnvoll sein.

Durch die Modifizierung des Kathodenmaterials wird eine Kapazitätserhöhung der elektrochemischen Zelle von 10 bis 30% gegenüber handelsüblichen Zink/Manganoxid-Batterien, deren Kathoden nicht modifiziert sind, erreicht. Eine Kapazitätserhöhung von 30% ist insbesondere durch die Zugabe von 20 Gew.-% anorganischer beschichteter Partikel zum eingesetzten Mangandioxid zu erzielen. Demnach kann es sinnvoll sein, die zugesetzte Menge je nach Verwendung der Elektroden zu variieren.

Als besonders geeignet zur Modifizierung des zur Herstellung von Elektroden verwendeten Mangandioxids haben sich im Handel erhältliche, beschichtete anorganische Partikel mit Glimmer als Trägermaterial erwiesen. Solche Materialien sind:

- Glimmer beschichtet mit Titandioxid in Anatas- oder Rutil-Modifikation
- Glimmer beschichtet mit SiO_2 und/oder SnO_2 und/oder TiO_2
- Glimmer beschichtet mit Erdalkalititanaten, Alkalititanaten (Mg-, Ca-, Sr-, Ba-titanaten) und/oder Bleititanat
- Glimmer beschichtet mit Stannaten, Wolframaten, Niobaten, oder Zirkonaten
- Glimmer beschichtet mit Metalloxiden (Fe_2O_3 , NiO , CoO , ZrO_2 , SnO_2 , Sb_2O_3 , PbO , Pb_3O_4 oder Bi_2O_3).
- Glimmer beschichtet mit ZrO_2
- Glimmer beschichtet mit Mischungen dieser Oxide und Titanate.

Geeignet sind zur Modifizierung aber auch solche in gleicher Weise beschichteten, anorganischen Partikel, in denen SiO_2 -, Al_2O_3 -, ZrO_2 - Partikel als Trägermaterial dienen. Gute Effekte werden mit Hilfe von partikelförmigen Materialien erzielt, deren Trägermaterialien an sich bereits polarisierbar sind, was aber nicht Voraussetzung ist, da auch mit Materialien, deren Trägerpartikel nicht diese Eigenschaften aufweisen, verbesserte Kapazitäten gemessen werden. Es hat sich jedoch als besonders vorteilhaft erwiesen, wenn die Beschichtungen aus dielektrischen, insbesondere aus ferro-, piezo- oder pyroelektrischen Substanzen bestehen, wie z. B. aus Titanaten, Stannaten, Zirkonaten, Wolframaten, Niobaten oder anderen.

Überraschenderweise wurde in Versuchen gefunden, daß die erfindungsgemäße Verwendung von Partikeln mit Titandioxidbeschichtungen im Gegensatz zu dem in US-A-5 342 712 zu einer erheblichen Kapazitätssteigerung der Versuchszelle führt, unabhängig davon, ob die Beschichtung eine Anatas- oder eine Rutilstruktur aufweist. Auch hat es sich gezeigt, daß das vorteilhafte Ergebnis erzielt wird, ohne daß hochreine Ausgangssubstanzen zur Modifizierung eingesetzt werden. Gleichmaßen gute Ergebnisse werden erzielt, wenn zur Modifizierung des Elektrodenmaterials Partikel verwendet werden, deren Oberflächen mit Metalloxiden aus der Gruppe Fe_2O_3 , NiO , CoO , ZrO_2 , SnO_2 , TiO_2 , Sb_2O_3 , PbO , Pb_3O_4 , Bi_2O_3 , WO_3 , NbO oder mit Gemischen dieser Metalloxide beschichtet sind. Überraschend gute Kapazitätssteigerungen werden durch Zusatz von Partikeln erzielt, deren Oberflächenbeschichtungen mit Fremdionen dotiert sind, wie z. B. SnO_2 -Beschichtungen, dotiert mit Antimon.

Zur Herstellung des eigentlichen Kathodenmaterials wird das Mangandioxidpulver mit der gewünschten Menge partikelförmigen Pulvers vermischt und in dem Fachmann bekannter Weise homogenisiert. Das Homogenisieren kann durch Vermahlen in Kugelmøhlen oder Attritoren erfolgen. Bewährt hat sich bei den durchgeführten Versuchen ein Vermahlen mit Kugelmøhlen für die Dauer von etwa acht Stunden und länger. Das so homogenisierte Produkt kann anschließend mit weiteren Zusätzen vermischt werden, wie z. B. mit organischen oder anorganischen Bindemitteln und Leitfähigkeitszusätzen. Als organische Bindemittel können hinzugefügt werden PTFE, Latex u. a. dem Fachmann für diesen Zweck bekannte Bindemittel. Als anorganisches Bindemittel kann Portlandzement dienen. Besonders geeignet ist PTFE. Geeignete Leitfähigkeitszusätze sind Ruß, Graphit, Stahlwolle und andere leitfähige Fasern. Besonders gute Ergebnisse wurden erzielt durch Zugabe von Ruß und Graphit in einer Menge von 4-10, insbesondere von etwa 5 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge.

Anschließend wird das mit allen Zusätzen vermischte Pulver in an sich bekannter Weise zu Elektroden konfektioniert. Dieses kann durch Verpressen mit sehr hohem Druck zwischen Drahtgeweben, bestehend aus einem inerten Material, wie z. B. Nickel, erfolgen. Gegebenenfalls kann sich hieran eine Behandlung bei erhöhter Temperatur, ein sogenanntes Tempern, anschließen.

So hergestellte Elektroden lassen sich in bekannter Weise zur Herstellung von primären galvanischen Zellen verwenden, in denen in Gegenwart eines alkalischen Elektrolyten üblicherweise eine Zinkelektrode als Gegenelektrode dient. Es sind aber auch andere Ausgestaltungen entsprechender galvanischer Zellen möglich. So kann durch verschiedene Zusätze, wie beispielsweise Gelierungsmittel, Silicagel oder andere, die Viskosität des an sich wäßrigen Elektrolyten erhöht werden. Zwischen den Elektroden kann ein geeignetes Polymergewebe oder -vlies als Trennmateriale angebracht sein und falls dieses notwendig sein sollte ein Abstandshalter eingefügt sein. Als Polymervlies können Materialien, bestehend aus Polypropylen oder anderen inerten Polymeren, dienen. Abstandshalter, wie sie aus im Handel erhältlichen Batterien bekannt sind, können eine gewellte Form besitzen und beispielsweise aus PVC bestehen.

Zu Versuchszwecken wurden aus den erfindungsgemäßen Mangandioxidgemischen Elektroden hergestellt, indem nach dem Vermahlen jeweils ein Leitfähigkeitszusatz und ein Bindemittel hinzugefügt wurde. Das so erhaltene Gemisch wurde zwischen zwei Nickeldrahtnetzen zu Kathoden verpreßt.

Im folgenden werden Beispiele zur Veranschaulichung und zum leichteren Verständnis der vorliegenden Erfindung gegeben, die an sich aber nicht zur Beschränkung der eigentlichen Erfindung dienen.

Beispiele

Beispiel 1

Herstellung einer Vergleichselektrode

Zur Herstellung einer Mangandioxid-Elektrode werden 30 mg Mangandioxid (EMD-TRF*), 150 mg Graphit (Lonza KS75) und 10 mg PTFE-Pulver im Mörser homogenisiert. Die erhaltene Pulvermischung wird zwischen zwei Nickelnetzen mit einem Druck von 30 kN/cm^2 zu einer Elektrodentablette von 16 mm Durchmesser und einer Dicke von 1,2 mm verpreßt. Zusammen mit einer Zink-Gegenelektrode wird diese Mangandioxidelektrode in eine Knopfzelle der Größe 2032 eingebaut. Als Separatoren dienen je eine Lage Propylenvlies FS 2123W1 (Fa. Freudenberg) und Celgard 2500 (Fa. Hoechst). Zusätzlich wird ein PVC-Wellseparator als Abstandshalter verwendet. Als Elektrolyt dient KOH (9 mol/l). Die Entladung der Zelle erfolgt bei einer spezifischen Entladestromdichte von 20 mA/g MnO_2 .

Beispiel 2

In einer Kugelmühle werden 9,0 g Mangandioxid (EMD-TRF) und 1,0 g eines Glimmers, beschichtet mit Zinndioxid und Titandioxid, wobei letzteres in Rutilstruktur auskristallisiert ist, für die Dauer von acht Stunden miteinander vermahlen. Der so erhaltene modifizierte Braünstein wird in einem Entladeversuch getestet.

Zu diesem Zweck wird eine Depolarisatormischung hergestellt aus:

33,4 mg modifiziertes Mangandioxid

150 mg Graphit (Lonza KS75)

10 mg PTFE-Pulver.

Diese Mischung wird im Mörser homogenisiert und zwischen zwei Nickelnetzen bei einem Preßdruck von 30 kN/cm^2 zu einer Elektrodentablette von 16 mm Durchmesser und ca. 1,2 mm Dicke verpreßt. Der Gesamtgehalt der positiven Elektrode an modifiziertem Glimmer beträgt 1,7% bezogen auf die Masse. Diese Elektrode wird zusammen mit einer Zinkelektrode als Gegenelektrode in eine Knopfzelle der Größe 2032 eingesetzt. Als Separatoren dienen je eine Lage Propylenvlies FS 2123 (Fa. Freudenberg) und Celgard 2500 (Fa. Hoechst). Zusätzlich wird ein PVC-Wellseparator als Abstandshalter verwendet. Als Elektrolyt dient eine KOH-Lösung (9 mol/l). Die spezifische Entladestromdichte beträgt 20 mA/g MnO_2 .

Beispiel 3

In einer Kugelmühle werden 9,0 g Mangandioxid (EMD-TRF) und 1,0 g Glimmer, welcher mehrfach beschichtet ist mit Titandioxid, Siliciumdioxid und Antimon-dotiertem Zinnoxid (Minatex[®] 30 CM, Fa. Merck, Darmstadt), für die Dauer von 8 Stunden miteinander vermahlen. Das so erhaltene modifizierte Mangandioxid wird in einem Cyclisierungsversuch getestet.

Zu diesem Zweck wird eine Depolarisatormischung hergestellt aus:

33,4 mg modifiziertem Mangandioxid

150,0 mg Graphit (Lonza KS75)

10,0 mg PTFE-Pulver.

Diese Mischung wird in einem Mörser homogenisiert und zwischen zwei Nickelnetzen bei einem Preßdruck von 30 kN/cm^2 zu einer Elektrodentablette von 16 mm Durchmesser und ca. 1,2 mm Dicke verpreßt. Der Gesamtgehalt der positiven Elektrode an modifiziertem Glimmer beträgt 1,7% bezogen auf die Masse. Diese Elektrode wird zusammen mit einer Cadmumelektrode als Gegenelektrode in eine Knopfzelle der Größe 2032 eingesetzt. Als Separatoren dienen je eine Lage Propylenvlies FS 2123W1 (Fa. Freudenberg) und Celgard 2500 (Fa. Hoechst). Zusätzlich wird ein PVC-Wellseparator als Abstandshalter verwendet. Als Elektrolyt dient eine KOH-Lösung (9 mol/l).

Die spezifische Entladestromdichte beträgt 20 mA/g MnO_2 .

Beispiel 4

Analog Beispiel 2 jedoch wurde zur Modifizierung des Mangandioxids ein Glimmer, beschichtet mit Titandioxid in Anatasstruktur, verwendet.

Tabelle 1

Ergebnisse der Entladeversuche in Abhängigkeit von der Entladeschlußspannung

Versuch Nr.	Entladezeit [h]		
	1.0 V	0.9 V	0.8 V
1	9.5	11.8	12.8
2	11.7	13.2	15.7
3	10.2	12.4	13.7
4	10.9	13.4	16.4

Durch Zusatz von Titandioxid-beschichteten Trägermaterialien zur Mangandioxid-Aktivmasse hat sich die Entladezeit gegenüber der Vergleichszelle in Abhängigkeit von der Entladeschlußspannung um 7 bis 23% verlängert.

Tabelle 2

Entladeversuche mit einer Entladestromdichte von 100 mA/g MnO₂

Versuch Nr.	Entladezeit [h]		
	1.0 V	0.9 V	0.8 V
1	2.03	2.14	2.24
2	-	-	-
3	2.07	2.20	2.24
4	2.10	2.24	3.05

Beispiele 5 bis 7

Hergestellt wird eine alkalische Rundzelle nach einer Standardtechnologie, wie sie in der Massenproduktion dieser Batterien üblich ist. Als Beispiel werden folgende Baugrößen ausgewählt: Baugröße "C" oder IEC LR14 und Baugröße "AA" oder IEC LR6. Für die Herstellung dieser Batterien werden verwendet:

- eine konventionelle quecksilberfreie Zinkelektrode als Anode (< 50 ppm Hg), (Gel-Elektrode) hergestellt aus quecksilberfreiem Zinkpulver und Carboxymethylcellulose
 - eine KOH Elektrolytlösung (7 bis 9 molar) mit produktionsüblichen Zusätzen,
 - eine konventionelle elektrolytdurchlässige Separatormembran (gleiches Material wie in Beispiel 1)
 - und eine Mangandioxidelektrode bestehend aus 90% elektrolytisch hergestelltem Mangandioxid (EMD), 8% Graphitpulver und 2% PTFE als Binder. Zur Herstellung dieser Elektrode werden die pulverförmigen Ausgangsmaterialien in wäßriger Suspension gemischt, sprühgetrocknet und zu einem hohlzylindrischen Kathodenformkörper verpreßt. Dieser Formkörper wird zusammen mit den anderen Komponenten zu einer Zelle zusammengesetzt. Dabei betragen Abmessungen der Kathodenformkörper für Baugröße AA:
- Höhe: 11 mm

Wandstärke: 2,2 mm

Außendurchmesser: 12,2 mm,

von denen 4 Formkörper in entsprechend dimensionierte Edelstahlkontainer eingesetzt werden.

- 5 Zur Herstellung von Zellen der Baugröße "C" werden entsprechende Kathodenformkörper mit den Abmessungen:
 Höhe: 11 mm
 Wandstärke: 3,8 mm
 Außendurchmesser: 24 mm hergestellt, von denen 4 Formkörper pro Zelle eingebaut werden.

10 Beispiel 5: (Referenz)

Die Zelle wird wie oben beschrieben, zusammengebaut.

15 Beispiel 6

Die Mangandioxidelektrode der Zelle enthält neben den bereits beschriebenen Bestandteilen zusätzlich noch a) 0,1 oder b) 0,2 oder c) 0,5% eines mit Titandioxid in Anatasstruktur beschichteten Glimmer-Pulvers.

20 Beispiel 7

Die Mangandioxidelektrode enthält neben den im Beispiel 5 beschriebenen Komponenten noch a) 0,1 oder b) 0,2 oder c) 0,5% eines mit SnO_2 und Titandioxid in Rutilmodifikation beschichteten Glimmerpulvers.
 Die frisch hergestellten Zellen werden nach IEC und ANSI Standardbedingungen gemessen.

25 Tabelle 3

Beispiel Nr.	Zusatz	Bauform	Meßbedingungen	erreichte Batteriekapazität
5		AA	3,9 Ω kont. (0,75 V)	1.77 Ah
6a	0.2 % Glimmer, beschichtet mit TiO_2 in Anatasstruktur	AA	3,9 Ω kont. (0,75 V)	1.87 Ah
7a	0.2 % Glimmer, beschichtet mit TiO_2 in Rutilstruktur	AA	3,9 Ω kont. (0,75 V)	1.80 Ah
5		AA	1.8 Ω 15s Puls (0,9 V)	560 Pulse
6a'	0.2 % Glimmer, beschichtet mit TiO_2 in Anatasstruktur	AA	1.8 Ω 15s Puls (0,9 V)	597 Pulse
7a'	0.2 % Glimmer, beschichtet mit TiO_2 in Rutilstruktur	AA	1.8 Ω 15s Puls (0,9 V)	582 Pulse

Beispiel Nr.	Zusatz	Bauform	Meßbe- dingungen	erreichte Batterie- kapazität
5		C	2 Ω , kont. (0.9 V)	8.30 Ah
6b	0.1 % Glimmer, beschich- tet mit TiO ₂ in Anatas- struktur	C	2 Ω , kont. (0.9 V)	8.82 Ah
7b	0.1 % Glimmer, beschich- tet mit TiO ₂ in Rutilstruk- tur	C	2 Ω , kont. (0.9 V)	8.66 Ah
5		C	2 Ω , kont. (0.9 V)	8.30 Ah
6c	0.5 % Glimmer, beschich- tet mit TiO ₂ in Anatas- struktur	C	2 Ω , kont. (0.9 V)	8.49 Ah
7c	0.5 % Glimmer, beschich- tet mit TiO ₂ in Rutilstruk- tur	C	2 Ω , kont. (0.9 V)	8.45 Ah

Patentansprüche

1. Mangandioxidelektrode, enthaltend beschichtete anorganische Partikel.
2. Mangandioxidelektrode gemäß Anspruch 1, enthaltend beschichtete anorganische Partikel, wobei die Trägerpartikel aus einem Material ausgewählt aus der Gruppe Glimmer, SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂ und ZnO bestehen.
3. Mangandioxidelektrode gemäß den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß darin enthaltene Partikel ein- oder mehrfache Beschichtungen besitzen, bestehend aus dielektrischen Substanzen.
4. Mangandioxidelektrode gemäß den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß darin enthaltene Partikel ein- oder mehrfache Beschichtungen besitzen, bestehend aus ferro-, piezo- oder pyroelektrischen Substanzen.
5. Mangandioxidelektrode gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß darin enthaltene Partikel ein- oder mehrfache Beschichtungen, bestehend aus Titanaten, Stannaten, Zirkonaten, Wolframat, Niobaten, Silikaten oder aus deren Mischungen besitzen, mit der Maßgabe, daß im Fall von mehrfachen Beschichtungen die einzelnen Schichten gleich oder unterschiedlich sein können.
6. Mangandioxidelektrode gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß darin enthaltene anorganische Partikel Beschichtungen bestehend aus Titandioxid in Anatas- oder Rutil-Modifikation besitzen.
7. Mangandioxidelektrode gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß darin enthaltene anorganische Partikel Beschichtungen besitzen, bestehend aus Metalloxiden aus der Gruppe Fe₂O₃, NiO, CoO, ZrO₂, SnO₂, TiO₂, Sb₂O₃, PbO, Pb₃O₄, Bi₂O₃, WO₃, NbO oder deren Mischungen.
8. Mangandioxidelektrode gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß Beschichtungen der darin enthaltenen Partikel durch Fremdionen dotiert sein können.
9. Mangandioxidelektrode gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß darin enthaltene anorganische Partikel mindestens eine Beschichtung bestehend aus SnO₂ besitzen, die durch Antimonionen dotiert ist.

10. Mangandioxidelektrode gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das darin enthaltene Mangandioxid in einer Kristallwasser-haltigen Struktur vorliegt.
11. Mangandioxidelektrode gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, enthaltend 0,01 bis 20 Gew.-% anorganischer beschichteter Partikel bezogen auf die enthaltene Mangandioxidmenge.
12. Verfahren zur Herstellung von Mangandioxidelektroden gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß
 - a) das Mangandioxidpulver mit einem anorganischen Pulver, bestehend aus ein- oder mehrfach beschichteten anorganischen Partikeln, homogenisiert,
 - b) das Gemisch gegebenenfalls mit einem organischen oder anorganischen Bindemittel und einem Leitzusatz, vorzugsweise Graphit vermischt und
 - c) das erhaltene Produkt zu einer Elektrode konfektioniert wird.
13. Verfahren gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Mangandioxidpulver mit einem anorganischen Pulver, bestehend aus ein- oder mehrfach beschichteten anorganischen Partikeln durch Vermahlen homogenisiert wird.
14. Verfahren gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das homogenisierte Pulvergemisch durch Verpressen, gegebenenfalls zwischen zwei Trägermaterialien, sowie gegebenenfalls durch Tempern zu einer Elektrode konfektioniert wird.
15. Verwendung von Mangandioxidelektroden gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 zur Herstellung von galvanischen Elementen.
16. Verwendung von Mangandioxidelektroden gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 zur Herstellung von elektrochemischen Zellen, worin Mangandioxidelektroden in Gegenwart von wäßrigen alkalischen Elektrolyten als Kathoden dienen, und als Anoden vorzugsweise Zinkelektroden eingesetzt werden.
17. Verwendung von Mangandioxidelektroden gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 zur Herstellung von primären Batterien.
18. Verwendung von Mangandioxidelektroden gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 zur Herstellung von Knopfzellbatterien.